

Der Schmelzindex: Die Überlegenheit von Scherviskositätsmessungen für den Vergleich von Polymeren

Dr. Natalie Rudolph, Division Manager Polymers, Senol Gezgin und Claire Strasser, Applications Laboratory Selb

Einleitung

In der Polymerindustrie sind der Schmelzindex (Melt Flow Index, MFI) und die Schmelze-Volumen-Rate (Melt Volume Rate, MVR) grundlegende Messwerte zur Beurteilung der Fließeigenschaften von Thermoplasten. Der MFI (oder MFR für Schmelzflussrate) misst die Masse des Polymers, die unter bestimmten Bedingungen durch eine Düse fließt und wird normalerweise in Gramm pro 10 Minuten angegeben, während die MVR das Volumen des Polymers misst, das unter denselben Bedingungen fließt, und in Kubikzentimeter pro 10 Minuten angegeben wird. Diese Messwerte sind nach ISO 1133 und ASTM D-1238 genormt und werden häufig zur Qualitätskontrolle, Materialauswahl und zum Vergleich von Granulaten verschiedener Lieferanten herangezogen. MFI und MVR sind Standardmessungen in der Qualitätskontrolle, um Änderungen zwischen Chargen oder innerhalb einer Charge während der Verarbeitung zu überwachen.

MFI wird häufiger verwendet als MVR und wird oftmals zur Bewertung und zum Vergleich von Rezyklaten eingesetzt, da es eine schnelle Methode zur Bewertung der Fließeigenschaften dieser Materialien bietet. Diese Verwendung kann jedoch irreführend sein, da diese Messgrößen das Verhalten von Polymeren unter den für die industrielle Verarbeitung typischen hohen Scherraten nicht genau wiedergeben. Diese Diskrepanz ist besonders kritisch bei Verfahren wie dem Spritzgießen, bei denen die Fließ- und Erstarrungseigenschaften der thermoplastischen Schmelze von entscheidender Bedeutung sind. Das Fließverhalten einer thermoplastischen Schmelze wird durch ihre dynamische Viskosität beschrieben, die von der Scherrate abhängt. Je höher die Scherrate, desto niedriger ist die Viskosität der Schmelze, d.h. sie fließt leichter, wenn sie sich schneller bewegt. Diese Eigenschaft wird mit einem Kapillarrheometer bestimmt.

Dieser Applikationsbericht geht diesen Einschränkungen auf den Grund und erläutert, warum Scherviskositätsmessungen mittels Kapillarrheometrie ein umfassenderes Verständnis der Verarbeitbarkeit von Polymeren ermöglichen. Am Beispiel von Polypropylen (PP) wird die MFI-Viskosität mit der Scherviskosität verglichen, die über einen Scherraten- und Temperaturbereich gemessen wurde.

MFI und MVR verstehen

MFI und MVR sind eng miteinander verbundene Messwerte, und die Umrechnung zwischen ihnen hängt von der Dichte der Polymerschmelze bei der Prüftemperatur ab. Die Beziehung ist gegeben durch:

$$MVR = \frac{MFI}{\rho} \quad [\text{Gl. 1}]$$

mit

MVR = Schmelze-Volumen-Rate (cm³/10min)

MFI = Schmelzindex (g/10min)

ρ = Dichte der Polymerschmelze (g/cm³).

Durch diese Umrechnung können MFI und MVR bei bekannter Dichte austauschbar verwendet werden, wodurch Vergleiche zwischen Materialien mit unterschiedlicher Dichte möglich werden. Dies ist besonders nützlich bei der Bewertung von Rezyklaten, deren Dichte aufgrund von Verunreinigungen, Zersetzung oder Mischung verschiedener Polymertypen variieren kann. Der MFI ist zwar für solche Vergleiche geeignet, bietet jedoch nur einen begrenzten Einblick in die Fließeigenschaften eines Polymers. Der MFI stellt nur einen einzigen Datenpunkt auf der Fließkurve dar, der unter bestimmten Bedingungen ermittelt wurde, die nicht die hohen Scherraten und komplexen Fließumgebungen nachbilden, die für die industrielle Verarbeitung typisch sind. Diese Einschränkung ist besonders kritisch beim Vergleich von Rezyklaten, da diese Materialien signifikante Unterschiede im Verhalten aufweisen können, die durch den MFI allein nicht erfasst werden.

APPLICATIONNOTE Der Schmelzindex: Die Überlegenheit von Scherviskositätsmessungen für den Vergleich von Polymeren

Die Grenzen von MFI/MVR in realen Anwendungen

Der MFI ist weit verbreitet, da es eine einfache und schnelle Methode zur Bewertung der grundlegenden Fließeigenschaften von Polymeren darstellt. Diese Einfachheit kann jedoch irreführend sein. Das MFI-Prüfverfahren misst die Fließgeschwindigkeit einer Polymerschmelze bei niedriger Scherrate.

Die tatsächliche Scherrate $\dot{\gamma}$ an der Wand kann aus dem MVR und den charakteristischen Düsenabmessungen berechnet werden.

$$\dot{\gamma}_w = \frac{Q}{R^3} = \frac{MVR}{R^3} = \frac{MFI}{\rho \cdot R^3} \quad [\text{Gl. 2}]$$

Nimmt man für PP eine MVR von 13 cm³/10 min und einen Durchmesser der MFI-Düse von 2,095 mm ($r = 1,0475$ mm), ergibt sich eine Scherrate von 23.5 s⁻¹. Mit einem typischen MVR-Bereich von 5 bis 25 liegt auch der Scherratenbereich zwischen 7 und 36 s⁻¹ – alles Werte, die weit unter denen liegen, die in industriellen Prozessen wie Spritzgießen, Extrusion und Beschichtung vorkommen, bei denen Scherraten von über 1000 s⁻¹ erreicht werden. Folglich bietet der MFI keinen Einblick in das Materialverhalten unter diesen anspruchsvolleren Bedingungen.

Die Grenzen des MFI werden besonders deutlich, wenn sie zum Vergleich von Recyclaten herangezogen werden. Rezyklierte Polymere weisen häufig unterschiedliche Molekulargewichte, Verunreinigungen und Zersetzungsgrade auf, die sich alle auf das Fließverhalten auswirken. Da der MFI das Fließverhalten nur bei einer einzigen niedrigen Scherrate erfasst, gibt er nicht genau wieder, wie sich diese Materialien während der Verarbeitung verhalten. Beispielsweise können zwei Rezyklate mit ähnlichen MFI-Werten ein sehr unterschiedliches Scherverdünnungsverhalten aufweisen, was zu Verarbeitungsproblemen wie unvollständigem Füllen, Oberflächendefekten oder Materialabbau führen kann.

Kapillarrheometrie: ein überlegener Ansatz

Um die Grenzen der MFI zu überwinden, bietet die Kapillarrheometrie eine fortschrittlichere und umfassendere Methode zur Bewertung des Fließverhaltens von Polymeren. Ein Rosand-Kapillarrheometer ermöglicht beispielsweise die Messung der Scherviskosität über einen weiten Scherraten- und Temperaturbereich und liefert so ein detailliertes Bild des Materialverhaltens unter Bedingungen, die der industriellen Verarbeitungsumgebung sehr nahe kommen.

Vorteile der Kapillarrheometrie

1. **Umfassende Analyse der Scherraten:** Im Gegensatz zur MFI, die auf niedrige Scherraten beschränkt ist, misst die Kapillarrheometrie die Viskosität über einen weiten Scherratenbereich, von niedrig bis sehr hoch. Dieser Bereich ist wichtig, um zu verstehen, wie sich ein Polymer unter verschiedenen Verarbeitungsbedingungen verhält, z. B. beim schnellen Fließen durch eine Spritzgussdüse oder beim gleichmäßigen Fließen in einem Extrusionsprozess. Oft zeigt ein Material mit dem gleichen MFI (Neuware vs. Recyclat, gefüllt vs. ungefüllt, aktuelles Material vs. billigeres Substitut) ein sehr unterschiedliches Formfüllungsverhalten aufgrund von Unterschieden in der Scherverdünnung.
2. **Realistische Nachbildung industrieller Bedingungen:** Die Kapillarrheometrie kann die hohen Scherraten und Belastungsbedingungen sowie die Temperaturschwankungen simulieren, die in realen Produktionsprozessen auftreten und ermöglicht so eine genauere Vorhersage des Materialverhaltens während der Verarbeitung. Daher sind diese Messungen eine Voraussetzung für Formfüllsimulationen.
3. **Detaillierte Charakterisierung von Scherung und Dehnung:** Die Kapillarrheometrie kann auch Einblicke in die Dehnungseigenschaften von Polymeren geben, die für Prozesse wie Extrusion und Spinnen relevant sind. Diese Details sind entscheidend für die Optimierung der Verarbeitungsbedingungen und die Sicherstellung einer konstanten Produktqualität.

APPLICATIONNOTE Der Schmelzindex: Die Überlegenheit von Scherviskositätsmessungen für den Vergleich von Polymeren

Fallstudie: Polypropylen bei unterschiedlichen Temperaturen

In unserer Studie wurde die Scherviskosität eines Polypropylen (PP)-Materials mit einem MFI von 8 g/10 min mit einem Kapillarrheometer Rosand RH2000 bei drei verschiedenen Schmelztemperaturen von 190 °C, 210 °C und 230 °C, untersucht. Die Ergebnisse wurden dann mit berechneten Scherviskositätswerten aus MFI-Daten verglichen, die bei 230 °C unter einer Last von 2,16 kg gemessen wurden.

Zunächst wird der Viskositätswert aus dem MFI-Test berechnet. Unter Verwendung der Gleichungen 1 und 2 wurde die tatsächliche Scherrate während des MFI-Tests mit 23,5 s⁻¹ bestimmt. Der Druck p_L lässt sich aus der Erdbeschleunigung ($g = 9,81 \text{ m/s}^2$) und der während des MFI-Versuchs an PP verwendeten Masse von 2,16 kg mit 0,3 MPa berechnen. Die Schubspannung der Düse kann wie folgt berechnet werden:

$$\sigma_w = \frac{(p_o - p_L) \cdot R}{2 \cdot L} \quad [\text{GL. 3}]$$

mit

p_L , Druck in der Düse

p_o , atmosphärische Druck

R , Düsenradius (1,0475 mm)

L , Düsenlänge (8 mm)

Die scheinbare Viskosität wird wie folgt ausgedrückt:

$$\eta = \frac{\sigma_w}{\dot{\gamma}_w} \quad [\text{GL. 4}]$$

Unter Verwendung der tatsächlichen Scherrate von 23,5 s⁻¹ und der mittels Gleichung 3 berechneten Schubspannung beträgt die berechnete Viskosität aus dem MFI-Test:

$$\eta = \frac{19 \text{ kPa}}{23,5 \text{ s}^{-1}} = 0,81 \text{ kPa s}$$

Dieser Viskositätswert kann mit dem Viskositätswerte bei gleicher Scherrate und Schubspannung aus den Kapillarmessungen verglichen werden; dieser beträgt 0,76 kPa s, also eine relative gute Übereinstimmung. Die Messbedingungen sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

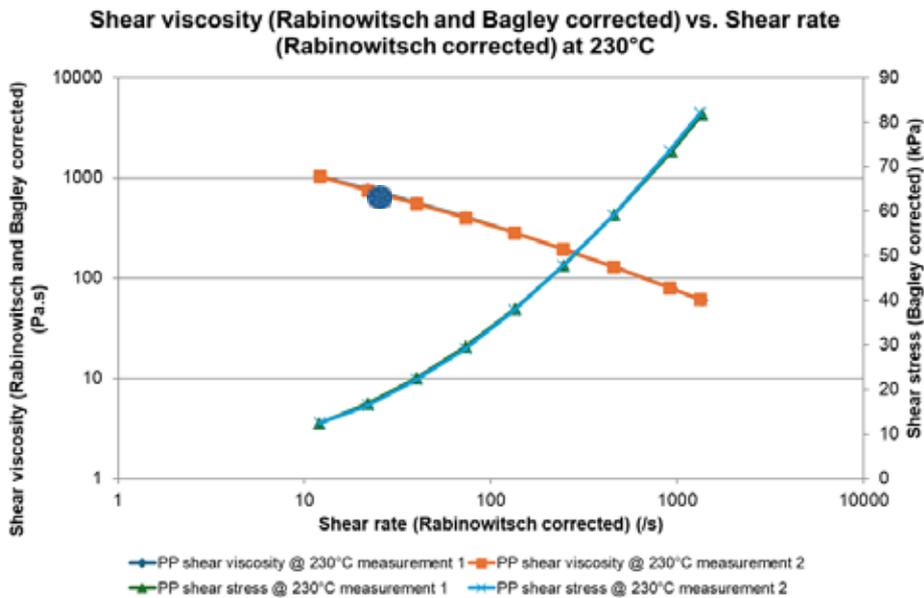
Tabelle 1 Messbedingungen für das Kapillarrheometer Rosand RH2000

System	RH 2000 (Doppelbohrsystem)
Scherrate	10 s ⁻¹ bis 1000 s ⁻¹
Kapillardüse	Ø 1,0 mm, 16 mm Länge, 180° Eintrittswinkel
Blendendüse	Ø 1,0 mm, 0.25 mm Länge, 180° Eintrittswinkel
Druckaufnehmer links	1000 Psi (6,87 MPa)
Druckaufnehmer rechts	250 Psi (1,74 MPa)
Atmosphäre	Umgebung
Temperatur	230 °C, 210 °C, 190 °C

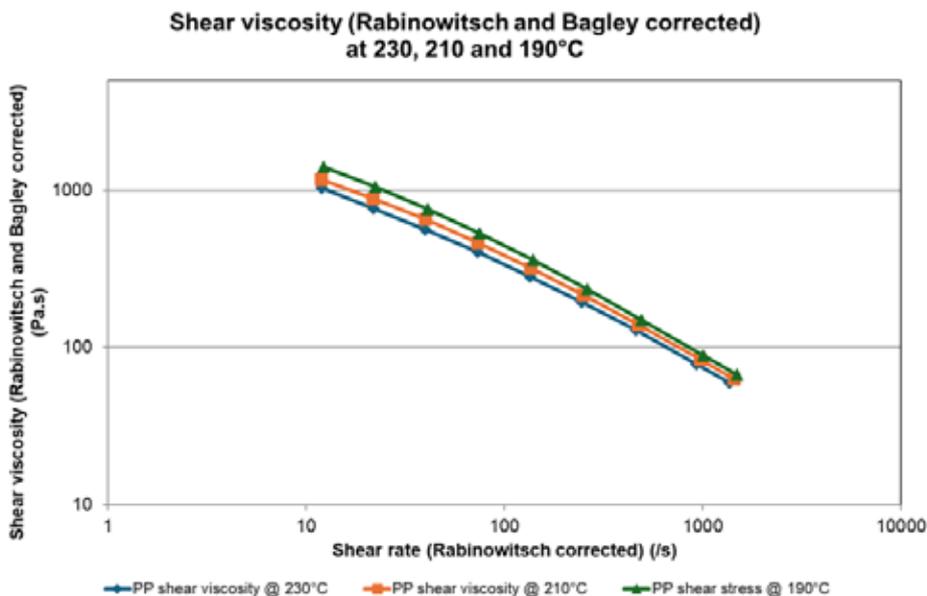
APPLICATIONNOTE Der Schmelzindex: Die Überlegenheit von Scherviskositätsmessungen für den Vergleich von Polymeren

Die Kapillarmessungen ergaben signifikante Unterschiede im Materialverhalten über die getesteten Scherraten, siehe Abbildung 1. Es ist zu erkennen, dass dieses PP über den gesamten Scherratenbereich ein signifikantes Scherverdünnungsverhalten zeigt und die Schubspannung erwartungsgemäß ansteigt. Die berechnete Viskosität aus dem MFI-Test ist als blauer Punkt dargestellt, um die gute Übereinstimmung aufzuzeigen. Sie stellt nur einen Punktwert im Diagramm dar.

Zusätzlich zu den Messungen über einen breiten Scherratenbereich können die Kapillarmessungen bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt werden, um die Temperaturabhängigkeit des Materials zu verstehen. Dies ist für die Verwendung der Daten in Verarbeitungssimulationen notwendig. Abbildung 2 zeigt die resultierenden Fließkurven bei den drei gemessenen Temperaturen.



- 1 Scherviskosität und Schubspannung von PP, gemessen bei 230 °C; der aus den MFI-Messungen berechnete Einpunkt-Viskositätswert ist mit einem blauen Punkt markiert.



- 2 Scherviskosität von PP bei 230 °C, 210 °C und 190 °C.

APPLICATIONNOTE Der Schmelzindex: Die Überlegenheit von Scherviskositätsmessungen für den Vergleich von Polymeren

Für fortgeschrittene Leser

Bei der Berechnung des Einpunkt-Viskositätswertes aus MFI-Messungen wurden zahlreiche Vereinfachungen vorgenommen. So wurde z. B. die Temperaturabhängigkeit der Dichte nicht genutzt, um die Berechnung des Volumenstroms für 230 °C aus MFI-Messungen unter Verwendung von Gleichung 1 anzupassen. Folgende Gleichung berücksichtigt diesen Punkt:

$$\sigma_w = \frac{MFI}{\rho(T)}$$

wo

$$\rho(T) = \rho_{T_0} \frac{1}{1 + (3 \cdot CLTE) (T - T_0)}$$

mit

ρ_{T_0} Dichte bei Raumtemperatur (0,9 g/cm³ für PP)

$CLTE$ ist der Koeffizient der linearen thermischen Ausdehnung (69*10⁻⁶ K⁻¹ für PP)

T , Messtemperatur des MFI-Tests (hier 230 °C)

T_0 , Raumtemperatur

Berücksichtigt man dies, so beträgt die tatsächliche Scherrate 18,5 s⁻¹ anstatt 23,5 s⁻¹. Da diese Scherraten bereits im Bereich der Scherverdünnung liegen, wirkt sich dies auf den Viskositätswerte aus. Nähere Informationen zur genauen Berechnung sind in Osswald, Rudolph, Polymer Rheology – Fundamentals and Applications, Hanser Publishers, Munich, 2015, zu finden.